

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

27.07.00

097890818

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 2月 29日

出願番号  
Application Number:

特願2000-053482

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

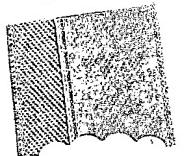
PCT

出願人  
Applicant(s):

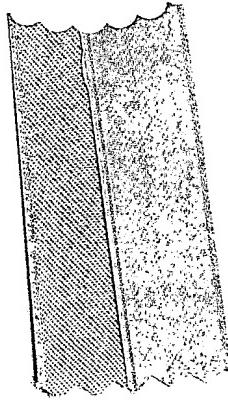
三菱製紙株式会社

JP00105028

JU



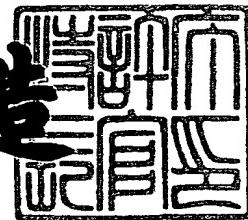
PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 9月 18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3073543

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2658-01

【提出日】 平成12年 2月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
内

【氏名】 藤館 祥治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
内

【氏名】 塚田 英孝

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 恩田 怡彦

【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

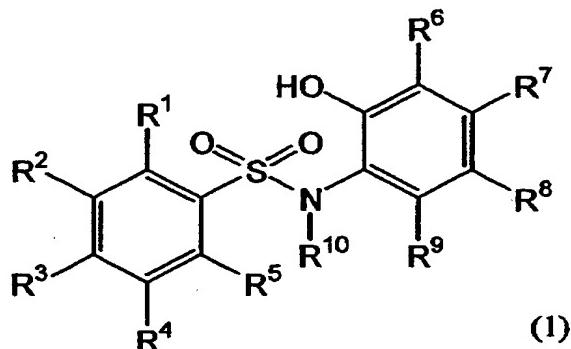
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中に一般式1で示されるベンゼンスルホニアミド誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化1】



(式中、R1～R9は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、或いはアリール基を示し、また、R1～R5、R6～R9の中から選ばれる任意の2つの基は互いに連結し環を形成しても良い。R10は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示す。)

【請求項2】 該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有することを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 下塗り層中の顔料が、JIS-K-5101による吸油量が70～800ml/100gである吸油性顔料、または有機中空粒子である請求項1～2のいずれか一項に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 保護層中に、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコールおよび

ケイ素変性ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種と顔料とを主成分として含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の感熱記録材料。

【請求項5】 感熱記録層または保護層中に、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の感熱記録材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、特に熱応答性及び、地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体、ならびに電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報、同45-14039号公報などに開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

##### 【0003】

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のATMの利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙やPOSシステム用の感熱記録ラベル或いは感熱記録タグ等にも感熱記録材料が用いられるようになっている。

##### 【0004】

この様に感熱記録材料の用途、需要が多種多様に拡大するなか、種々の薬品と接する可能性があり、例えば水性インク、油性インク、蛍光ペン、朱肉、接着剤、ジアゾ現像液等の事務用品、或いはハンドクリーム、ヘアトニック、乳液等の化粧品等に対する耐薬品性や、塩化ビニリデンフィルム、合成皮革に含まれる耐可塑剤性が要求されるようになってきている。さらに、感熱記録材料は、長時間

の太陽光、蛍光灯光等に曝された場合、未印字部の変色、記録画像部の退色が起  
こるという問題を有しており、耐光性の改良が必要とされている。

【0005】

高い熱応答性を有しながら、地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料と  
して、特公平5-13071号公報に電子受容性化合物としてベンゼンスルホン  
アミド誘導体を用いたものが記載されている。しかしながら、この感熱記録材料  
は、実用上十分な熱応答性及び、記録画像保存性が得られているとは言い難い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら問題点を解決し、高い熱応答性を有し、かつ地肌／記録画像  
の保存性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とした。

【0007】

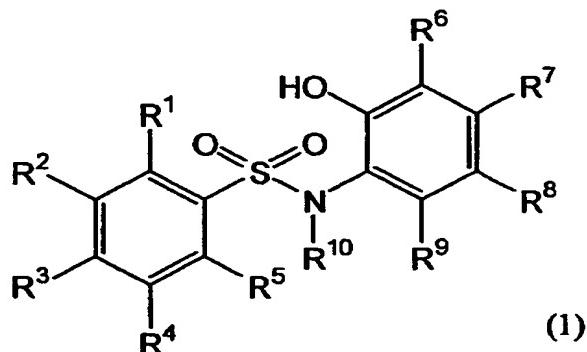
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意研究した結果、課題を解決することができる本発明の感熱  
記録材料を発明するに到った。

即ち、支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与  
性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させ  
る電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感  
熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有する感熱記録材料にお  
いて、該感熱記録層中に一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含  
有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0008】

## 【化2】



(式中、R 1～R 9 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、或いはアリール基を示し、また、R 1～R 5、R 6～R 9 の中から選ばれる任意の 2 つの基は互いに連結し環を形成しても良い。R 10 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示す。)

## 【0009】

また、該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有する感熱記録材料である。

## 【0010】

また、該下塗り層中の顔料が、JIS-K-5101による吸油量が 70～800 ml/100 g である吸油性顔料、または有機中空粒子である感熱記録材料である。

## 【0011】

また、該保護層中に、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコールおよびケイ素変性ポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種と顔料とを主成分として含有する感熱記録材料である。

## 【0012】

また、該感熱記録層または保護層中に、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有する感熱記録材料である。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容を更に具体的に説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有するもの、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有するものである。

## 【0014】

本発明に用いる支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、或いはこれらを貼り合わせ等で組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。

## 【0015】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体が用いられる。

## 【0016】

具体的なベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-クロロベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-フェニルベンゼンスルホンアミド、4,4'-ビス

(2-ヒドロキシフェニルアミノスルホニル)ジフェニルメタン、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-アリル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-フェニルベンゼンスルホンアミド等を挙げることができるが、本発明に係わるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これに限定されるものではない。

#### 【0017】

本発明の感熱記録材料は電子受容性化合物として一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有することを特徴とする。更に、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、他の電子受容性化合物を1種以上併用することも可能である。併用できる電子受容性化合物としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられる酸性物質に代表されるが、これらに制限されることはない。例えば、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N'-ジアリールチオ尿素誘導体、アリールスルホニル尿素誘導体、有機化合物の亜鉛塩などの多価金属塩、ベンゼンスルホンアミド誘導体等を挙げることができる。

#### 【0018】

具体的な例を挙げれば次のとおりである。すなわち、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール。

#### 【0019】

p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペ

ンタン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ジー[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 3-ジー[2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ジー[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ヒドロキシジフェニルエーテル。

## 【0020】

3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)。

## 【0021】

4-ヒドロキシタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、N, N'-ジフェニルチオ尿素、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン、N-(4-メチルフェニルスルホニル)-N'-フェニル尿素、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、サリチル酸、3, 5-ジーターシャリーブチルサリチル酸、3, 5-ジー $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、4-[2'-(4-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、3-(オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸あるいはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホニアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホニアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホニアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-p-トルエンスルホニアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)ベンゼンスルホニアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-1-ナフタレンスルホニアミド

、N-(4-ヒドロキシナフチル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドなどが挙げられる。

## 【0022】

この中でも特に、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、3-(オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸亜鉛塩等が好ましく用いられる。

## 【0023】

また、本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する添加剤として、リン酸エステル誘導体が用いられる。これにより、より優れた熱応答性及び、記録画像保存性を得ることができる。

## 【0024】

具体的なリン酸エステル誘導体の例としては、ジフェニルホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)ホスフェート、ビス(ベンジルオキシフェニル)ホスフェート、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、ジメチルオキシホスフェート、ジエチルオキシホスフェート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフェート等を挙げることができるが、本発明に係わるリン酸エステル誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2種類以上混合して使用することができる。この中でも特に、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートが好ましく用いられる。

## 【0025】

熱応答性を高めるために形成される下塗り層は、顔料と接着剤を主成分し、顔料としては特に限定されないが、JIS-K-5101による吸油量が70~800ml/100gである特定の吸油性顔料、または有機中空粒子が特に熱応答性に優れ好ましい。かかる顔料の平均粒子径としては0.5~20μm程度、好ましくは0.5~3μm程度である。

## 【0026】

特定の吸油性顔料の吸油量が70ml/100g未満になると熱応答性を高める効果が少なく、800ml/100gを越えると均一な下塗り層が形成され難くなり記録画質が低下する恐れがある。また、有機中空粒子の平均粒子径が0.5μm未満になると熱応答性を高める効果が少なく、20μmを越えると記録画質が低下する恐れがある。

## 【0027】

特定の吸油性顔料としては、例えば焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料が挙げられる。

## 【0028】

有機中空粒子としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等の単量体を主成分とする樹脂またはこれらの単量体を主成分とする共重合樹脂等を殻とする粒子が挙げられる。有機中空粒子の中空度（粒子の全体積に対する粒子内の空隙部の体積の比率）としては、50~98%程度が好ましい。

## 【0029】

下塗り層に、特定の吸油性顔料または有機中空粒子と共に併用される接着剤としては、例えばデンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビ

ニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性樹脂、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性樹脂が挙げられる。

#### 【0030】

下塗り層の全固形量に対して、特定の吸油性顔料、有機中空粒子および接着剤の使用量としては、特定の吸油性顔料が60～95重量%程度、有機中空粒子が20～95重量%程度、接着剤が5～35重量%程度が好ましい。

#### 【0031】

下塗り層は、例えば水を媒体とし、特定の吸油性顔料または有機中空粒子、接着剤、および必要により助剤と共に混合攪拌して調製された下塗り層用塗液を支持体上に、乾燥後の塗布量が1～30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは3～20g/m<sup>2</sup>程度となるように塗布乾燥して形成される。下塗り層用塗液中に含有される助剤としては、吸油量が70ml/100g未満の顔料、界面活性剤、着色染料、蛍光染料、滑剤等が挙げられる。

#### 【0032】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層中、あるいは保護層中にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有させることにより、記録部の耐光性、および未記録部の経時的な耐黄変性に優れた効果が得られる。かかるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、常温で固体、或いは液体のものも使用できる。常温で液体のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を使用する場合には、一般に平均粒子径が0.3～3.0μm程度のマイクロカプセル中に内包させて配合するのが望ましい。

## 【0033】

常温で固体のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)-5-tert-アミルベンゾトリアゾール、2[2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられる。なかでも、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]は、未記録部の耐黄変性に特に優れた効果を發揮するため好ましい。

## 【0034】

また、常温で液体のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、例えば2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、5-tert-ブチル-3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベン

ゼン-プロピオン酸オクチル、2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-tert-ブチルフェノール)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール等。なかでも、2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールは、マイクロカプセルの壁膜剤との相溶性が良好でカプセル化が容易であり、しかも記録部の白化が少なく、しかも未記録部の耐光性にも極めて優れているため好ましく用いられる。

## 【0035】

かかる紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルの壁膜としては、ポリウレアおよび／またはポリウレタン膜が好ましいが、アミノアルデヒド膜等も使用可能である。なお、紫外線吸収剤の使用量についても特に限定するものでないが、一般にはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の塗布量（有効成分換算）として $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 程度である。

## 【0036】

記録部の耐薬品性をより高めたり、あるいは記録走行性を高めるために、感熱記録層上には保護層が形成される。かかる保護層は、成膜性を有する水溶性樹脂または水分散性樹脂を主成分とし、接着剤が溶解または分散された中に、必要により上記の紫外線吸収剤、および感熱記録層に添加し得る助剤等を添加して調製された保護層用塗液を感熱記録層上に、乾燥後の塗布量が $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度となるように塗布乾燥して形成される。

## 【0037】

保護層の水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、従来公知の水溶性高分子または水分散性樹脂から適宜選択される。即ち、水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイ

ン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物などを用いることができる。

## 【0038】

水分散性樹脂としては、例えば、ステレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／ステレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ステレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどを用いることができる。

## 【0039】

なかでも、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールおよびジアセトン変性ポリビニルアルコールは、強固な皮膜を形成し得るため保護層用バインダーとして好ましく用いられる。

## 【0040】

また、保護層には、記録走行性、筆記性等を向上させる目的で、顔料を含有させることができるものである。顔料の具体例としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

## 【0041】

また、保護層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等記録走行性向上の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤が必要に応じて添加される。

## 【0042】

下塗り層、保護層の形成方法も、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を塗工し、乾燥により形成させることができる。

## 【0043】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体としては、一般に感圧記録材料や、感熱記録材料に用いられているものに代表されるが、特に限定されるものではない。

## 【0044】

具体的な染料前駆体の例としては、

(1) トリアリールメタン系化合物：3，3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3，3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3，3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等。

## 【0045】

(2) ジフェニルメタン系化合物：4，4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2，4，5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等。

## 【0046】

(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-*p*-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

## 【0047】

(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、*p*-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

## 【0048】

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等を挙げることができる。またこれらの染料前駆体は必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

## 【0049】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるた

めに、熱可融性物質を含有させることができる。この場合、60℃～180℃の融点を持つものが好ましく、特に80℃～140℃の融点を持つものがより好ましく用いられる。

#### 【0050】

具体的には、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-ステアリル尿素、ベンジル-2-ナフチルエーテル、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジフェノキシキシレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、アジピン酸ジフェニル、蔥酸ジベンジル、蔥酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、4-アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、等公知の熱可融性物質が挙げられる。これらの化合物は単独もしくは2種以上併用して使用することもできる。また、十分な熱応答性を得るために、感熱記録層の総固形分中、熱可融性物質が5～50重量%を占めることが好ましい。

#### 【0051】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、各発色成分を微粉碎して得られる各々の水性分散液とバインダーなどを混合し、支持体上に塗工、乾燥することにより得られる。感熱記録層の層構成は、単一であっても、多層であってもよい。

#### 【0052】

感熱記録層に用いられるバインダーとしては、通常の塗工で用いられる種々のバインダーを用いることができる。

#### 【0053】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体

、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの分散性バインダーなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0054】

感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

#### 【0055】

また、感熱記録層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤、分散・潤滑剤として、アニオン性、ノニオン性の高分子量のものを含む界面活性剤、さらには蛍光染料、消泡剤などが必要に応じて添加される。

#### 【0056】

感熱記録層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を支持体に塗工し、乾燥により感

熱記録層を形成させることができる。

#### 【0057】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>が適當である。0.1 g/m<sup>2</sup>よりも少量である場合には十分な記録画像が得られず、また、2.0 g/m<sup>2</sup>を越えて多くても、熱応答性の向上が見られず、コスト的にも不利である。

#### 【0058】

なお、本発明の感熱記録材料においては、必要に応じて裏面側にも保護層（バリヤー）を設けたり、粘着剤層を設けたり、磁気記録層、インクジェット記録層等の任意の情報記録層を設けたり、或いは各層の塗布後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

#### 【0059】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中に示す部数は、いずれも重量基準である。

#### 【0060】

##### 実施例 1

下塗り層用塗液の調製焼成力オリン〔商品名：アンシレックス、吸油量90 ml/100 g、エンゲルhardt社製〕100部、固体分濃度50%のスチレン/ブタジエン系ラテックス24部および水200部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用の塗液を得た。

#### 【0061】

##### <分散液A>

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン200 gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200 g、水600 gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1 μmになるまで粉碎し分散液Aを得た。

#### 【0062】

##### <分散液B>

N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド200 gを1

0%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7μmになるまで粉碎し分散液Bを得た。

## 【0063】

## &lt;分散液C&gt;

ベンジル-2-ナフチルエーテル200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1μmになるまで粉碎し分散液Cを得た。

## 【0064】

## &lt;分散液D&gt;

水酸化アルミニウム200gを0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液800g中に分散し、ホモミキサーで10分間攪拌し分散液Dを得た。

## 【0065】

## 感熱記録層用塗液の調製

上記の分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が15%水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

分散液A	30部
分散液B	70部
分散液C	100部
分散液D	50部
40%ステアリン酸亜鉛分散液	10部
10%完全鹼化PVA水溶液	40部

## 【0066】

## 保護層用塗液の調製

カオリン〔商品名：UW-90、エンゲルハード社製〕65部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学工業社製〕の10%水溶液300部、グリオキザールの10%水溶液3部、ステアリン酸亜鉛の30分散液6部および水140部からなる組成物を混合攪拌

して保護層用塗液を得た。

#### 【0067】

##### 感熱記録材料の作製

坪量 $40\text{ g/m}^2$ の上質の中性紙の片面に、下塗り層用塗液の固体分塗抹量が $10\text{ g/m}^2$ 、感熱記録層用塗液の固体分塗抹量が染料前駆体の塗工量で $0.3\text{ g/m}^2$ 、保護層用塗液の固体分塗抹量が $4\text{ g/m}^2$ となるように順次塗布乾燥して下塗り層、感熱記録層および保護層を形成して感熱記録材料を作製した。

#### 【0068】

##### 実施例2

実施例1の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの代わりに、ジアセトン変性ポリビニルアルコール〔商品名：Dポリマー（05タイプ）、ユニチカ社製〕を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

#### 【0069】

##### 実施例3

実施例1の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの代わりに、ケイ素変性ポリビニルアルコール〔商品名：R1130、クラレ社製〕を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

#### 【0070】

##### 実施例4

##### 下塗り層用塗液の調製

球状中空粒子（平均粒子径： $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 、中空度90%）の30%分散体30部、無定形シリカ〔商品名：ミズカシルP527、水沢化学工業社製〕10部、軽質炭酸カルシウム〔商品名：ブリリアント15、吸油量 $45\text{ ml}/100\text{ g}$ 〕10部、固体分濃度50%のステレン-ブタジエン系ラテックス10部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

#### 【0071】

##### 感熱記録材料の作製

実施例1の感熱記録材料の作製において用いた下塗り層用塗液の代わりに、上

記の下塗り層用塗液を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0072】

## 実施例5

## 下塗り層用塗液の調製

発泡性プラスチックフィラー【商品名：ミクロパールF-30、松本油脂製薬社製】20部、ポリビニルアルコールの10%水溶液30部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

## 【0073】

## 感熱記録材料の作製

実施例1の感熱記録材料の作製において形成した下塗り層の代わりに、上記の下塗り層用途液を坪量 $40\text{ g/m}^2$ の上質の中性紙の片面に、乾燥後の塗布量が $4\text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥し、次いで $150^\circ\text{C}$ のドライヤーで3分間加熱発泡処理して下塗り層を形成した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0074】

## 実施例6

実施例1の下塗り層用塗液の調製において、焼成カオリン80部の代わりに尿素ホルマリン樹脂の二次粒子（吸油量： $750\text{ ml}/100\text{ g}$ ）100部を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0075】

## 実施例7

## &lt;分散液E&gt;

ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジーターシャリーブチルフェニル)ホスフェート200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 $\mu\text{m}$ になるまで粉碎し分散液Eを得た。

## 【0076】

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、更に上記分散液Eを3.5部添

加して感熱記録層用塗液を得た以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0077】

## 実施例8

B液調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド200gの代わりにN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100g、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100gを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0078】

## 実施例9

B液調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド200gの代わりにN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100g、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン100gを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0079】

## 実施例10

B液調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド200gの代わりにN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100g、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール100gを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0080】

## 実施例11

B液調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド200gの代わりにN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100g、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン100gを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0081】

## 実施例12

## &lt;分散液F&gt;

加熱装置を備えた攪拌混合容器内に、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール【商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学工業社製】の12%水溶液220部を加え、カプセル製造用水性媒体とした。別に、常温で液体の2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール77部、および主成分がイソシアヌレート型であるヘキサメチレンジイソシアネート誘導体【商品名：タケネートD-170HN、武田薬品工業社製】33部を40℃まで加熱し混合攪拌して得た溶液を、上記カプセル製造用水性媒体中にTKホモミキサー【モデル：HV-M、特殊機化工業社製】を用いて、平均粒子径が2μmとなるように乳化した後、90℃で5時間反応させてマイクロカプセル分散液を調製した。なお、マイクロカプセル分散液の固形分濃度が40%となるように水を添加して分散液Fを得た。

## 【0082】

## 保護層用塗液の調製

分散液F220部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの10%水溶液150部、カオリン【商品名：UW-90、EMC社製】15部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液6部および水30部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

## 【0083】

## 感熱記録材料の作製

実施例1の感熱記録材料の作製において用いた保護層用塗液の代わりに上記の保護層用塗液を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0084】

## 実施例13

## &lt;分散液G&gt;

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1μmになるまで粉碎し分散液Gを得

た。

### 【0085】

実施例8の感熱記録層用塗液の調製において、更に上記分散液Gを1部添加して感熱記録層用塗液を得た以外は、実施例8と同様にして感熱記録材料を作製した。

### 【0086】

#### 実施例14

A液調製において3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン200gの代わりに、3-(N-エチル-4'-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン200gを用いた以外は、実施例13と同様にして感熱記録材料を作製した。

### 【0087】

#### 比較例1

実施例1の感熱記録材料の作製において、支持体上に下塗り層を形成しなかつた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

### 【0088】

#### 比較例2

B液調製においてN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホニアミド200gの代わりにN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド200gを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

### 【0089】

以上の実施例1～14、比較例1～2で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が300～800秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表1に示す。

### 【0090】

#### [熱応答性]

大倉電機製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗1685Ωのサーマルヘッドを使用し、ヘ

ット電圧21V、パルス幅1.0msecで通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

【0091】

【耐可塑剤性】

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅1.0msecで印字した印字画像と、未印字の地肌に軟質塩ビシートを密着させ、40℃の条件下に24時間保存した後の濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐可塑剤画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐可塑剤地肌保存性に優れる。

【0092】

【耐光性】

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅1.0msecで印字した記録画像と、未印字の地肌を5日間直射日光に曝した後の濃度を、マクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐光画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐光地肌保存性に優れる。

【0093】

【耐水性】

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅1.0msecで印字した感熱記録材料を20℃の水道水に24時間浸漬した後、印字画像の濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐水画像保存性に優れる。

【0094】

【表1】

	熱応答性		耐可塑性		耐光性		耐水性
	地肌	両側	地肌	両側	地肌	両側	
実施例1	0.05	1.29	0.05	1.27	0.25	1.07	1.13
実施例2	0.05	1.28	0.05	1.26	0.26	1.08	1.12
実施例3	0.05	1.28	0.05	1.25	0.25	1.07	1.12
実施例4	0.05	1.31	0.05	1.28	0.25	1.09	1.13
実施例5	0.05	1.30	0.05	1.28	0.25	1.08	1.12
実施例6	0.05	1.27	0.05	1.24	0.26	1.05	1.11
実施例7	0.05	1.31	0.05	1.29	0.26	1.11	1.15
実施例8	0.05	1.27	0.05	1.25	0.25	1.07	1.12
実施例9	0.06	1.26	0.05	1.24	0.25	1.05	1.08
実施例10	0.06	1.26	0.06	1.25	0.27	1.06	1.12
実施例11	0.06	1.26	0.06	1.25	0.24	1.05	1.11
実施例12	0.06	1.29	0.06	1.26	0.17	1.19	1.11
実施例13	0.06	1.29	0.06	1.27	0.19	1.17	1.12
実施例14	0.06	1.27	0.06	1.25	0.16	1.18	1.11
比較例1	0.05	(0.98)	0.05	0.96	0.25	0.77	0.80
比較例2	0.05	1.12	0.05	1.10	0.26	0.93	0.98

## 【0095】

上記表1から明らかなごとく、実施例1～14は比較例1～2に比べ熱応答性に優れ、かつ、地肌／記録画像の保存性に優れる。

## 【0096】

## 【発明の効果】

支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感熱記録材料の感熱記録層上に保護層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中に一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有することにより高い熱応答性が得られ、かつ、地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料を得ることが可能になった。

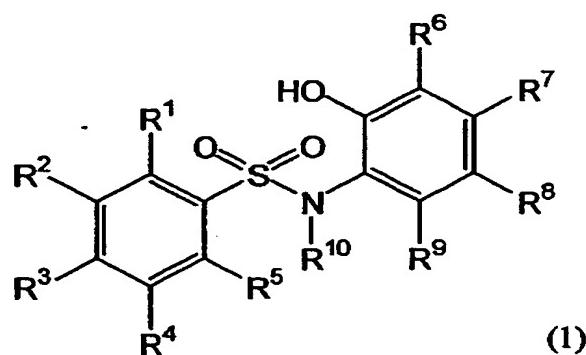
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱応答性、並びに地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中に一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有する。

【化3】



式中、R 1～R 9 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、ハロゲン原子、或いはアリール基を示し、また、R 1～R 5、R 6～R 9 の中から選ばれる任意の2つの基は互いに連結し環を形成しても良い。R 10 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示す。

【選択図】 無し

出願人履歴情報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

氏 名 三菱製紙株式会社